

**COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, MATERIAL FOR OPTICAL USE,  
METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE  
AND LED PRODUCED BY USING THE MATERIAL**

Patent Number: JP2002080733  
Publication date: 2002-03-19  
Inventor(s): TSUMURA MANABU; OUCHI KATSUYA; YOKOYAMA KAZUNORI  
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: JP2002080733  
Application Number: JP20000398382 20001227  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L101/02; C08J5/18; C08K5/00; C08K5/01; C08K5/3492; C08L9/00; C08L83/05; G02B1/04; H01L33/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for optical material having high heat- resistance, low birefringence, small photoelastic coefficient, high optical transparency and high toughness, an optical material, a method for producing the composition and a liquid crystal display device and LED produced by using the composition.

**SOLUTION:** An optical material is produced by preparatorily mixing a composition for optical material containing (A) an organic compound having an organic skeleton containing  $\geq 2$  C-C double bonds reactive with SiH group in one molecule, (B) a silicon compound containing  $\geq 2$  SiH groups in one molecule and (C) a hydrosilylation catalyst as essential components, thereby reacting the C-C double bond reactive with SiH group in the composition with at least a part of the SiH group to effect the curing of the composition.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80733

(P2002-80733A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CFH	C 0 8 J 5/18	CFH 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	5 F 0 4 1
5/01		5/01	
5/3492		5/3492	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-398382(P2000-398382)	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成12年12月27日 (2000. 12. 27)	(72) 発明者	津村 学 大阪府摂津市島飼西5丁目2-23浩然寮A 101
(31) 優先権主張番号	特願2000-120421(P2000-120421)	(72) 発明者	大内 克哉 大阪府摂津市島飼西5丁目5-35-505
(32) 優先日	平成12年4月21日 (2000. 4. 21)	(72) 発明者	横山 和紀 大阪府摂津市島飼西5丁目5-35-506
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-190950(P2000-190950)		
(32) 優先日	平成12年6月26日 (2000. 6. 26)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学材料用組成物、光学用材料、その製造方法およびそれを用いた液晶表示装置およびLED

(57) 【要約】

【課題】高い耐熱性を有し、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性が高く、さらに強靱性を有する光学用材料用組成物、光学用材料、その製造方法、およびそれを用いた液晶表示装置およびLEDを提供すること。

【解決手段】(A) Si H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSi H基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分としてなる光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSi H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSi H基の一部または全部を反応させることによって硬化させて光学用材料とすること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する組成物からなることを特徴とする光学材料用組成物。

【請求項2】請求項1記載の組成物において、上記

(A) 成分がSiH基と反応性を有するビニル基を1分子中に少なくとも1個含有する有機系骨格からなる有機化合物であることを特徴とする光学材料用組成物。

【請求項3】請求項1記載の組成物において、上記

(A) 成分がSiH基と反応性を有するアリル基を1分子中に少なくとも1個含有する有機系骨格からなる有機化合物であることを特徴とする光学材料用組成物。

【請求項4】請求項1記載の組成物において、上記

(A) 成分がポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルビフェニル、またはビスフェノールAジアリルエーテルであることを特徴とする光学材料用組成物。

【請求項5】請求項1記載の組成物において、上記

(A) 成分がトリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサンであることを特徴とする光学材料用組成物。

【請求項6】光学用材料が液晶用フィルムである請求項1乃至5のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項7】光学用材料が液晶用プラスチックセルである請求項1乃至5のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項8】光学用材料がLEDの封止材である請求項1乃至6のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項9】請求項1乃至8のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる光学用材料。

【請求項10】請求項1乃至8にいずれか一項に記載の光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによる請求項9に記載の光学用材料の製造方法。

【請求項11】請求項9に記載の光学用材料を用いた液晶表示装置。

【請求項12】請求項9に記載の光学用材料を用いたLED。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学用材料に関するものであり、更に詳しくは、高い耐熱性を有し、光学的透明性が高く、さらに強靱性を有する光学用材料用組成

物、光学用材料、その製造方法、およびそれを用いた液晶表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置用をはじめとする光学用材料としては、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性の高い材料が使用される。また、液晶表示装置用等の材料の場合には、製造プロセス上使用する材料には高い耐熱性が必要である。こういった要求を満足する材料として従来ガラス等が使用されてきた。

【0003】液晶表示装置用をはじめとする光学用材料は薄いフィルム状あるいは細いチューブやロッド状で多く使用されるが、近年の市場要求に従い、より薄いフィルム状、あるいはより細いチューブまたはロッド状での使用が必要になってきている。しかし、従来使用されてきたガラスは強度的に脆い性質を有しているため、使用範囲に限界が生じてきている。

【0004】強靱性のある材料としては高分子材料があるが、例えば熱可塑性樹脂の場合は、一般に高い耐熱性を発現させるために芳香族骨格を導入すると、複屈折率が高くなり光弾性係数が大きくなるため、高い耐熱性と光学的性能の両立が困難である。また熱硬化性樹脂の場合は、従来知られている熱硬化性樹脂は一般に着色しており、光学用材料用途には向かない。さらに、一般に極性を有しており光学的性能発現にも不利である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高い耐熱性を有し、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性が高く、さらに強靱性を有する光学用材料用組成物、光学用材料、その製造方法、およびそれを用いた液晶表示装置およびLEDを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、と1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物を必須成分として光学用材料用組成物とすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する組成物からなることを特徴とする光学材料用組成物(請求項1)であり、請求項1記載の組成物において、上記(A)成分がSiH基と反応性を有するビニル基を1分子中に少なくとも1個(請求項2)であり、請求項1記載の組成物において、上記(A)成分がSiH基と反応性を有するアリル基を1分子中に少なくとも1

個含有する有機系骨格からなる有機化合物であることを特徴とする光学材料用組成物（請求項3）であり、請求項1記載の組成物において、上記（A）成分がポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルピフェニル、またはビスフェノールAジアリルエーテルであることを特徴とする光学材料用組成物（請求項4）であり、請求項1記載の組成物において、上記（A）成分がトリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサンであることを特徴とする光学材料用組成物（請求項5）であり、光学用材料が液晶用フィルムである請求項1乃至5のいずれか一項に記載の光学材料用組成物（請求項6）であり、光学用材料が液晶用プラスチックセルである請求項1乃至5のいずれか一項に記載の光学材料用組成物（請求項7）であり、光学用材料がLEDの封止材である請求項1乃至6のいずれか一項に記載の光学材料用組成物（請求項8）であり、請求項1乃至8のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させる光学用材料（請求項9）であり、請求項1乃至8にいずれか一項に記載の光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによる請求項9に記載の光学用材料の製造方法（請求項10）であり、請求項9に記載の光学用材料を用いた液晶表示装置（請求項11）であり、請求項9に記載の光学用材料を用いたLED（請求項12）である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】まず、本発明における（A）成分について説明する。

【0010】（A）成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物である。有機系骨格としてはポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位（Si-O-Si）を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であることが好ましい。シロキサン単位を含むもの場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

【0011】（A）成分において、その構造を骨格部分と、その骨格に共有結合によって（場合によっては2個以上の置換基を介して）結合していかつSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基（アルケニル基）とに分けて表した場合、アルケニル基は分子内のどこに存在してもよい。

【0012】有機化合物である（A）成分の骨格としては、特に限定はなく有機重合体骨格または有機単量体骨格を用いばよい。

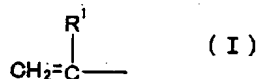
【0013】有機重合体骨格の例としては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）、ポリイミド系の骨格を用いることができる。

【0014】また単量体骨格としては例えばフェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0015】（A）成分のアルケニル基としてはSiH基と反応性を有するものであれば特に制限されないが、下記一般式（I）

【0016】

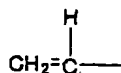
【化1】



（式中R<sup>1</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。）で示されるアルケニル基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0017】

【化2】

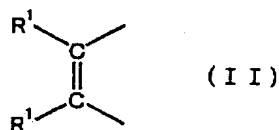


が特に好ましい。

【0018】（A）成分のアルケニル基としては、下記一般式（II）

【0019】

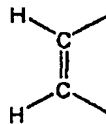
【化3】



（式中R<sup>1</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。）で示されるアルケニル基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0020】

【化4】



が特に好ましい。

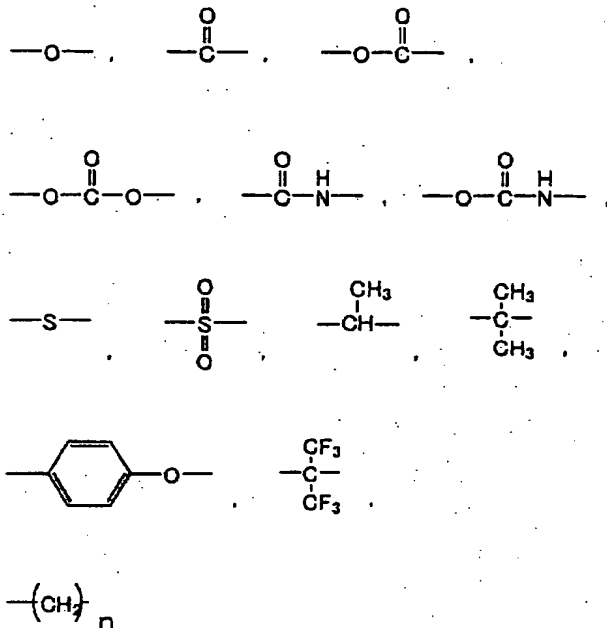
【0021】アルケニル基は2個以上の置換基を介して（A）成分の骨格部分に共有結合していても良く、2個以上の置換基としては炭素数0～10の置換基であれば

特に制限はないが、構成元素としてC、H、N、O、  
S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換  
基の例としては、

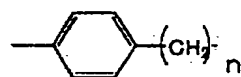
\*【0022】

【化5】

\*



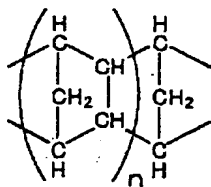
(nは1～10の数を表す。)



(nは0～4の数を表す。)

【0023】

【化6】



(nは0～4の数を表す。)

が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ  
以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換  
基を構成していてもよい。

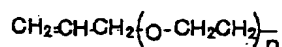
【0024】以上のような骨格部分に共有結合する基の  
例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリ  
ル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオ  
キシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリル  
フェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキ  
シ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4  
-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)  
エチル基、2, 2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル  
基、3-アリルオキシ-2, 2-ビス(アリルオキシメ  
チル)プロピル基、

40

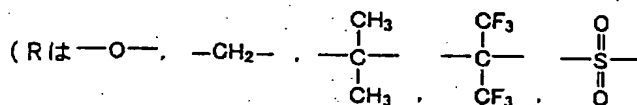
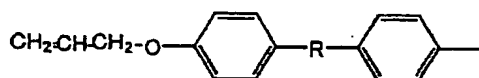
【0025】

【化7】

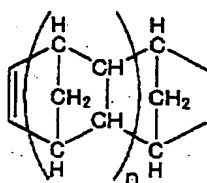
7



(nは5 $\geq$ n $\geq$ 2を満足する数を表す。)



から選ばれる2価の基を表す。)



(nは0~4の数を表す。)

が挙げられる。

【0026】(A)成分としては、上記のように骨格部分とアルケニル基とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソブレン、オクタジエン、デカジエンなどの脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサンなどの脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセンなどの置換脂肪族環状オレフィン化合物系などが挙げられる。

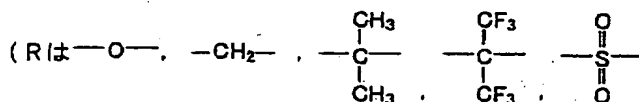
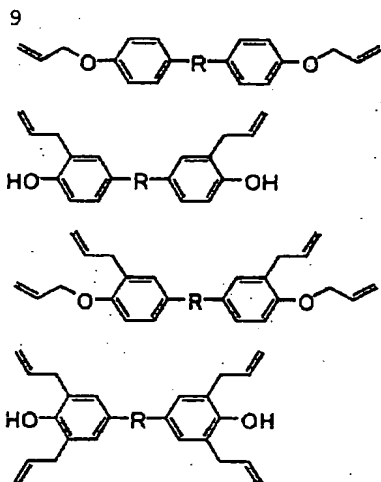
【0027】上記した(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点から、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものであればよいが、さらに、1

gあたり0.005mol以上含有するものが好ましく、0.008mol以上含有するものが特に好ましい。具体的な例としては、ブタジエン、イソブレン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、デカジエン、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジビニルベンゼン類(純度50~100%のもの、好ましくは純度80~100%のもの)、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、およびそれらのオリゴマー、1,2-ポリブタジエン(1,2比率10~100%のもの、好ましくは1,2比率50~100%のもの)、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサン

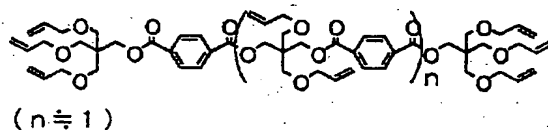
【0028】

【化8】

(6)



から選ばれる2価の基を表す。)



などが挙げられる。

【0029】また、(A)成分としては、複屈折率が低い、光弾性係数が低いなどのように光学特性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50wt%以下であるものが好ましく、40wt%以下のものがより好ましく、30%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香環を含まないものである。

【0030】得られる硬化物の着色が少なく光学的透明性が高いという観点、および耐光着色性が少ないという観点から、(A)成分としては、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサンが好ましく、中でもトリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサンがより好ましい。

【0031】(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、耐熱性をより向上し得るという観点から、2を越えることが好ましく、3個以上であることがより好ましく、4個以上であることが特に好ましい。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合、

(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。(A)成分としては、他の成分との均

一な混合、および良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましく、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はないが、50~100,000の任意のものが好適に使用できる。分子量が100,000以上では一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、アルケニル基とSiH基との反応による架橋の効果が発現し難い。さらに

(B)成分との反応性を高めるため、(A)成分としてはSiH基と反応性を有するビニル基を1分子中に少なくとも1個含有する有機系骨格からなる有機化合物であることが好ましく、さらに好ましくはビニル基を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物であることが好ましい。また、(B)成分との反応性をさらに高めるため、(A)成分としてはSiH基と反応性を有するアリル基を1分子中に少なくとも1個含有する有機系骨格からなる有機化合物であることが好ましく、さらに好ましくはビニル基を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物であることが好ましい。また、その工業的入手性の容易さから、好ましい(A)成分の具体例としてポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルビフェニル、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサンまたはビスフェノールAジアリルエーテルを挙げることが出来る。

30

40

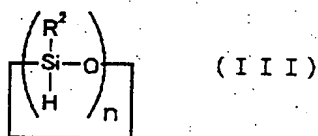
50

【0032】次に、(B)成分であるSiH基を有する化合物について説明する。本発明に使用できるSiH基を有する化合物については特に制限がなく、例えば国際公開WO96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するものなどが使用できる。

【0033】これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状、及び/又は、環状ポリオルガノシロキサンが好ましく、(A)成分との相溶性が良いという観点から、さらに、下記一般式(III)

【0034】

【化9】



(式中、R²は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。なお、一般式(III)で表される化合物中の置換基R²は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。

【0035】また、前記(A)成分と良好な相溶性を有するという観点からは、鎖状、及び/又は、環状ポリオルガノシロキサンと、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物から選ばれた1種以上の化合物(以降(E)成分と称する)との反応物も好ましい。この場合、反応物の(A)成分との相溶性をさらに高めるために、反応物から未反応のシロキサン類などを脱揮などにより除去したものをを用いることもできる。

【0036】(E)成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個含有する有機系骨格からなる有機化合物であって、前記(A)成分と同じ説明のものも使用できる。

【0037】(B)成分の(A)成分に対する相溶性が高くし得るという観点からは、(E)成分の好ましい具体例として、ノボラックフェノールのアリルエーテルおよびビスフェノールAジアリルエーテル、2,2'-ジアリルビスフェノールA、ジアリルフタレート、フタル酸のビス(2-アリルオキシエチル)エステル、スチレン、α-メチルスチレン、アリル末端ポリプロピレンオキシド及びポリエチレンオキシド、トリアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。(E)成分の有機化合物は、単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0038】上記したような各種(B)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能であ

る。

【0039】上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、一般に前記(A)成分中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)と、前記(B)成分中のSiH基の数(Y)との比が、 $2 \geq Y/X \geq 0.5$ であることが好ましく、 $Y/X > 2$ 、あるいは $0.5 > Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず、充分な強度が得られない場合があり、耐熱性も低くなりうる。

【0040】次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンなどとの錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、Pt(CH₂=CH₂)₂、(PPh₃)₂、Pt(CH₂=CH₂)₂Cl₂)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)ₙ、Pt[(MeViSiO)ₘ]ₙ)、白金-ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄)、白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]₄、Pt[P(OBu)₃]₄)(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュエト(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0041】また、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、RhAl₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·2H₂O、NiCl₂、TiCl₄、などが挙げられる。

【0042】これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体などが好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0043】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的よく抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モルの範囲である。

【0044】また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィンなどの



リン系化合物、ジメチルマレエートなどの1、2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチンなどのアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄などの硫黄系化合物、トリエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、 $10^{-1}$ ~ $10^3$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-1}$ ~10モルの範囲である。

【0045】さらに本発明の組成物の保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などが挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類などが例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスフィン類、トリオルガノフォスファイト類などが例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイドなどが例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1~3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジンなどが例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズなどが例示される。有機過酸化物としては、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルなどが例示される。

【0046】これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレエート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチンが好ましい。

【0047】貯蔵安定性改良剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒1molに対し、 $10^{-1}$ ~ $10^3$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは1~50モルの範囲である。

【0048】本発明の組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、耐熱性が良好であるという観点から、組成物を硬化させて得られる硬化物のT<sub>g</sub>が50℃以上となるものが好ましく、100℃以上となるものがさらに好ましく、150℃以上となるものが特に好ましい。

【0049】本発明の組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては光学特性を低下させない、微粒子状なものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性

超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウムなどを挙げることができる。

【0050】また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の樹脂を添加することも可能である。樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びポリエステル樹脂などが例示されるがこれに限定されるものではない。

【0051】本発明の組成物をそのままフィルムなどに成形することも可能であるが、該組成物を有機溶剤に溶解してワニスとすることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量は、用いる反応性(A)、成分1gに対し、0~10mLの範囲で用いるのが好ましく、0.5~5mLの範囲で用いるのがさらに好ましく、1~3mLの範囲で用いるのが特に好ましい。使用量が少ないと、低粘度化などの溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラックなどの問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

【0052】本発明の組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

【0053】本発明で言う光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。

【0054】より具体的には、液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料である。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP（プラズマディスプレイ）の封止剤、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またLED表示装置に使用されるLED素

子のモールド材、LEDの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またプラズマアドレス液晶(PALC)ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機EL(エレクトロルミネッセンス)ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッションディスプレイ(FED)における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。

【0055】光記録分野では、VD(ビデオディスク)、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD(相変化ディスク)、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤などである。

【0056】光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止剤、接着剤、フィルムなどである。

【0057】光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止剤、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルール、封止剤、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、LED素子の封止剤、接着剤などである。光電子集積回路(OEIC)周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤などである。

【0058】光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。

【0059】半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロソングラフイー用のレジスト材料である。

【0060】自動車・輸送機分野では、自動車用のランブリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車両用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーネス、耐蝕コートである。

【0061】建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムで

ある。

【0062】次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリフラクティブ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤などである。

【0063】本発明の光学材料用組成物は、あらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させて光学用材料とすることができる。

【0064】混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(A)成分に(C)成分を混合したものと、(B)成分を混合する方法が好ましい。(A)成分と(B)成分との混合物に(C)成分を混合する方法だと反応の制御が困難である。(B)成分に(C)成分を混合したものに(A)成分を混合する方法をとる場合は、(C)成分の存在下(B)成分が水分と反応性を有するため、貯蔵中などに変質することもある。

【0065】組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)各成分それぞれの必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応(Bステージ)させてから成形などの処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0066】硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

【0067】反応温度としては種々設定できるが、例えば30~300℃の温度が適用でき、100~250℃がより好ましく、150~200℃がさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0068】反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

【0069】反応時間も種々設定できる。

【0070】反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。

【0071】硬化させて得られる光学用材料の形状も用途に応じて種々とりうるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、バルク状などの形状とすることができる。

【0072】成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形

方法をはじめとして種々の方法をとることができる。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、RIM法などの成形方法を適用することができる。成形型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成形型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

【0073】成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧などにより脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理などを適用することもできる。

【0074】本発明の光学用材料を用いて液晶表示装置を製造することができる。

【0075】この場合、本発明の光学用材料を液晶用プラスチックセル、偏光板、位相差板、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムとして使用し、通常の方法によって液晶表示装置を製造すればよい。

【0076】本発明の光学用材料を用いてLEDを製造することができる。

【0077】この場合、本発明の光学用材料をLEDの封止材として使用し、通常の方法によってLEDを製造すればよい。

【0078】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1) 1Lの3つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコに、ビスフェノールA 114g、炭酸カリウム145g、アリルブロマイド140g、アセトン250mLを入れ、60℃で12時間攪拌した。上澄み液をとり、分液ロートで水酸化ナトリウム水溶液により洗浄し、その後水洗した。油層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を留去したところ、淡黄色の液体126gが得られた。<sup>1</sup>H-NMRにより、ビスフェノールAのOH基がアリルエーテル化したビスフェノールAジアリルエーテルであることがわかった。収率は82%であり純度は9.5%以上であった。

(実施例1) 1Lの4つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン150g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)15.6μL、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン500gを加えてオイルバス中で70℃に加温、攪拌した。合成例1で製造したビスフェノールAジアリルエーテル64gをト

ルエン40gで希釈して滴下漏斗から滴下した。同温で60分攪拌後放冷し、ベンゾチアゾール4.74mgを添加した。未反応の1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去し、やや粘ちょうな液体を得た。<sup>1</sup>H-NMRによりこのものは1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がビスフェノールAジアリルエーテルと反応したもの(部分反応物Aと称す)であることがわかった。

10 (実施例2) 合成例1で製造したビスフェノールAジアリルエーテル16.09gと部分反応物A15.41gとをカップ中で混合し、約1torrの減圧下で1時間脱泡した。実施例1で示したように部分反応物Aは本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している。このものを端に沿って1cm幅、0.36mm厚みのシリコンゴムシートを付けた鏡面研磨仕上げ(#1200研磨仕上げ)のステンレス研磨板に流し、上部よりさらに一枚の鏡面研磨仕上げ(#1200研磨仕上げ)のステンレス研磨板で挟み込み、100℃/45分、続けて150℃/2.5時間加熱を行い目視で均一かつ無色透明のシートを得た。

(実施例3) 合成例1で製造したビスフェノールAジアリルエーテル3.08gと、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1.20gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.25wt%含有)3μLとを混合して本発明の組成物とした。このものを直径6.7cmの軟膏缶に流延し、オープン中で50℃から120℃まで5時間かけて昇温し透明フィルムを得た。このものを2枚のガラス板にはさみ、窒素気流下(20mL/分)150℃で3時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一透明であり、強靱性を有していた。

(実施例4) 合成例1で製造したビスフェノールAジアリルエーテル6.16gと、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン2.40gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.5wt%含有)3μLとを混合して本発明の組成物とした。このものをすくま2mm厚のガラスセルにポリイミドフィルムを離型フィルムとして用いて充填し、75℃で30分、110℃で30分、さらに150℃で12時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一かつ無色透明であった。

(実施例5) 1,2-ポリブタジエン(日本曹達社製B-1000)1.27gと、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1.20gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.25wt%含有)10μLとを混合して本発明の組成物とした。このものを直径6.7cmの軟膏缶に流延し、オープン中で50℃から120℃まで5時間かけて昇温し透明フィルムを得た。このものを2枚のガラス板にはさ

み、窒素気流下(20 mL/分) 150℃で3時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一透明であり、強靱性を有していた。

(実施例6) 1, 2-ポリブタジエン(日本曹達社製B-1000) 5.08 gと、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン4.80 gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.25 wt%含有) 40 μLとを混合して本発明の組成物とした。このものをすきま2 mm厚のガラスセルにポリイミドフィルムを離型フィルムとして用いて充填し、75℃ 10 で30分、110℃で30分、さらに150℃で12時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一かつ無色透明であった。

(実施例7) 1, 2-ポリブタジエン(日本曹達社製B-1000) 1.27 gと4-ビニルシクロヘキセン1.08 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン2.40 gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.25 wt%含有) 20 μLとを混合して本発明の組成物とした。このものを直径6.7 cmの軟膏缶に流延し、オープン中で50℃から120℃まで5時間かけて昇温し透明フィルムを得た。このものを2枚のガラス板にはさみ、窒素気流下(20 mL/分) 150℃で3時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一透明であり、強靱性を有していた。

(実施例8) 実施例2と同じ組成物を、約1 torrの減圧下で1時間脱泡した後、結晶化PETフィルムを離型フィルムとして用い、0.3 mm厚のシリコンゴムをスペーサーとして用いて150℃の温度で1時間3 kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形した。得られた材料は実施例2で得た材料と同様の性状を有していた。

(実施例9) ジシクロペンタジエン7.2 gと、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン6.0 gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt%含有) 50.0 μLとを混合して本発明の組成物とした。このものを実施例3と同じ方法で加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一かつ無色透明であった。

(実施例10) ジビニルビフェニル(新日鐵化学社製DV-B-960) 8.0 gと、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン7.2 gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.5 wt%含有) 5.0 μLとを混合して本発明の組成物とした。このものを実施例3と同じ方法で加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一かつ無色透明であった。

(実施例11) ジビニルビフェニル(新日鐵化学社製DV-B-960) 8.0 gと、ポリメチルヒドロジェンシロキサン(信越化学社製KF-99) 7.7 gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.5 wt%含有) 5.0 μLとを混合して本発明の組 50

成物とした。このものを実施例3と同じ方法で加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一かつ無色透明であった。

(実施例12) 200 mLの二口フラスコに、磁気攪拌子、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン50 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt%含有) 11.3 μL、トリアリルイソシアヌレート5.0 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン37.04 gを加えて、90℃のオイルバス中で30分加温、攪拌した。さらに130℃のオイルバス中で2時間加熱還流させた。1-エチニル-1-シクロヘキサノール176 mgを加えた。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。<sup>1</sup>H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したもの(部分反応物Bと称す)であることがわかった。

(実施例13) 1 Lの四口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン190 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt%含有) 48 mg、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン236.2 gを入れ、オイルバス中で70℃に加熱攪拌した。この溶液に1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサノール20.0 gのトルエン10 g溶液を1時間かけて滴下した。得られた溶液を70℃のオイルバス中で90分加温、攪拌した。1-エチニル-1-シクロヘキサノール9.2 mgを加えた。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。<sup>1</sup>H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部が1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサノールと反応したもの(部分反応物Cと称す)であることがわかった。

(実施例14) トリアリルイソシアヌレート2.5 gと実施例12で合成した部分反応物B 3.0 g、とをカップ中で混合し、約1 torrの減圧下で30分脱泡した。実施例12で示したように部分反応物Bは本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している。このものを、2枚のガラス板に3 mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、80℃/60分、100℃/60分、120℃/60分加熱を行い目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

(実施例15) 1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサノール1.00 gと実施例13で合成した部分反応物C 1.87 g、とをカップ中で混合した。実施例13で示したように部分反応物Cは本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している。このものを、2枚のガラス板に3 mm厚みのシリコンゴムシートをスベ

ーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、100℃/60分加熱した。得られたゴム状の部分硬化物をセルからはずしてあらためて2枚のガラス板にはさみこみ、120℃/180分、150℃/60分加熱を行い目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

(比較例1) 帝人化成(株)製ポリカーボネート樹脂C-1400(平均分子量37000)を用いてフィルム(厚み:100μm、3mm)を作製し光学特性を評価した。

(測定例1) 実施例2~7、比較例1で得られた試料について光学特性を評価した。

【0079】リターデーション: フィルムから20mm×20mmのサイズで試験片を切り出した。温度25℃、湿度50%において、オーク製作所製顕微偏光分光光度計(波長515nm)を用いて各試験片について無荷重の場合の角位相を測定し、次式よりリターデーション値を求めた。

リターデーション = (角位相 - 90) / 180 × 515

全光線透過率: フィルムから30mm×30mmのサイズで試験片を切り出した。温度23℃、湿度50%において、日本電色工業製濁度計300Aを用いて測定した。

【0080】

【表1】

\*

表1

試料	厚み mm	全光線透過率 %	複屈折 (515nm) nm
実施例2	0.5	92	<1nm
実施例3	0.4	92	21
実施例4	2.0	92	51
実施例5	0.5	94	<1nm
実施例6	2.0	93	10
実施例7	0.4	—	2
比較例	0.1	—	12
	3.0	90	—

表1から明らかなように、本発明の光学用材料はポリカーボネートフィルムと比較して、低複屈折を持ち、高全光線透過率である優れた性能を有する。

(測定例2) 実施例2、実施例14、および実施例15で作成した硬化物をスガ試験機SX120型キセノンウェザーメーター(ブラックパネル温度63℃、照射2時間中降雨18分)にて70時間照射して硬化物の状態を目視で観察した。

【0081】実施例2の硬化物はやや黄変がみられたが、実施例14、実施例15で作成した硬化物は黄変がみられず、無色透明の状態を保った。

【0082】

【発明の効果】本発明の組成物から製造した材料は、複屈折率が低く、光学的透明性が高く、さらに強靱性を有する光学用材料用に適した材料である。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム(参考)

C 08 L 9/00

C 08 L 9/00

83/05

83/05

G 02 B 1/04

G 02 B 1/04

H 01 L 33/00

H 01 L 33/00

N

Fターム(参考) 4F071 AA01 AA12 AA33 AA41 AA49

AA50 AA51 AA54 AA60 AA67

AC02 AC19 AH19 BB01 BB02

BB03 BB05 BC01

4J002 AA00W AC03W BG04W CC03W

CF27W CG00W CH05W CL09W

CM04W CP04X DA067 DD047

DD077 EA026 EA046 EA066

ED026 EE026 EH006 EH076

EP006 ET006 EU186 EV046

EV216 FB297 FD157 GP00

GP01

5F041 CA45 DA46 EE21